

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

8

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01255675  
PUBLICATION DATE : 12-10-89

APPLICATION DATE : 05-04-88  
APPLICATION NUMBER : 63083711

APPLICANT : NISSHIN STEEL CO LTD;

INVENTOR : DEGUCHI TAKENORI;

INT.CL. : C23C 22/53

TITLE : PRODUCTION OF BLACKENED ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET

ABSTRACT : PURPOSE: To blacken a Zn-Ni alloy plated steel sheet in a short time by immersing the plated steel sheet having a regulated Ni content in an acidic aq. soln. prep'd. by dissolving specified amts. of phosphoric acid and hydrogen peroxide.

CONSTITUTION: The Zn-Ni alloy plated steel sheet contg.  $\geq 5\%$  Ni in the uppermost layer is immersed in the acidic aq. soln. of  $\leq 3\text{pH}$  prep'd. by dissolving 1-20% phosphoric acid and 0.5-10% hydrogen peroxide to form a blackened film. Since the treating soln. has increased oxidizing power by the addition of hydrogen peroxide, the plated steel sheet can be blackened without carrying out anodizing. When an org. inhibitor for inhibiting the leaching of metal ions, e.g., polyoxyalkylene glycol is further added to the treating soln. by about 0.1-10%, the excessive dissolution of the plating layer can be prevented and the reduction of the thickness of the formed blackened layer by dissolution can also be prevented.

COPYRIGHT: (C) JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

平1-255675

⑫Int.Cl.

C 23 C 22/53

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

⑬公開 平成1年(1989)10月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭発明の名称 黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法

⑮特 願 昭63-83711

⑯出 願 昭63(1988)4月5日

⑰発明者 中川 善隆 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰発明者 出口 武典 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰出願人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑰代理人 弁理士 進藤 満

明細書

1. 発明の名称

黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 1~20%のリン酸および0.5~10%の過酸化水素を溶解したpH3以下の酸性水溶液に、最上層にNiを5%以上含有するZn-Ni合金めっき鋼板を浸漬して、めっき層表面に黒色化皮膜を形成することを特徴とする黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法。

(2) 請求項1の水溶液に有機系金属イオン溶出抑制剤を0.1~1.0%添加した水溶液中に最上層にNiを5%以上含有するZn-Ni合金めっき鋼板を浸漬して、めっき層表面に黒色化皮膜を形成することを特徴とする黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法。

(3) 金属イオン溶出抑制剤として、オリオキシアルキレングリコールあるいは炭素数が1~8のアルコール、グリコール、グリセリンまたはこれらの誘導体を使用することを特徴とする黒色化亜鉛

合金めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、車両用品、電気製品または自動車部品などの分野で使用するのに好適な黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法に関する。

(従来技術)

車両用品や電気製品の外板、自動車内装部品などには黒色が車体塗装を与えるので、従来より黒色のものが多く使用されている。しかし、亜鉛または亜鉛合金めっき鋼板は、外観が銀白色や灰白色であるため、直射日光に当たると、表面ではこのような用途への使用に適さない。このため、従来亜鉛または亜鉛合金めっき鋼板にカーボンアラックなどの樹脂を添加したツヤ消し漆喰塗料を塗装したもののが使用されている。

しかし、塗装鋼板は、高価で、溶剤抵抗性に問題があるため、めっき層自体を黒色化することが試みられている。

従来、めっき層自体を黒色化する方法としては、

特開平1-255675(2)

鉄イオンを含むクロメート処理液で亜鉛めっき鋼板を処理する方法(特開昭52-45544号)、硫酸の金属塩とアンモニウム塩との水溶液中で、Zn-Ni合金などの亜鉛合金めっき鋼板を陽極処理する方法(特開昭58-151491号)などが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前者の方法は、高価な鉄を使用するため、塗装鋼板より知つて高価になってしまふ。また、後者の方法も、陽極処理によらなければならぬため、電解費がかかり、しかも、緑色を帯びた黒色しか得られないものであった。このため、安価に黒色化できる方法の開発が要望されていた。

本発明は、かかる要望を充たす黒色化亜鉛合金めっき鋼板の製造方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、陽極処理によることなく色調をさらに黒色化できる方法を種々検討した結果、リン酸の混酸水溶液に過酸化水素を添加して酸化力

を強化すれば、陽極処理によらなくとも黒色化できることを見出だした。

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、1-20%のリン酸および0.5-10%の過酸化水素を溶解した酸性水溶液に、最上層にNiを5%以上含有するZn-Ni合金めっき鋼板を浸漬して、めっき層表面に黒色化皮膜を形成する方法およびこの溶液中に有機系金属イオン溶出抑制剤を添加した溶液中で同様に処理する方法により安価に黒色化処理できるようにした。

本発明の黒色化の原理は、リン酸で溶解しためっき層のNiを過酸化水素で酸化して、それを塗装前処理に使用されていけるリン酸塩処理と同様の方法でリン酸塩皮膜中に固定するのである。

黒色化処理は、水溶液のpHが高いと、めっき層のエッチング作用、リン酸塩の析出が遅くなるので、pHを3以下にして行う。このpHは、リン酸量により調整する。また、リン酸量が多い場合には硫酸の添加により調整する。

リン酸塩の析出は、リン酸濃度が1%未満であ

ると、十分なる皮膜にならず、20%を越えると、めっき層が過剰に溶解され、めっき層の耐食性が低下してしまう。

硫酸塩は、酸化性であるが、この酸化力では、Niを十分酸化して、緑色のない黒色皮膜にすることはできない。しかし、この代わりにリン酸と過酸化水素を用いると、酸化力が大きくなるため、完全に黒色化し、また、形成された皮膜も強固になり、密着性、耐食性も向上する。過酸化水素は、添加量が0.5%未満であると、水溶液の酸化力が不足するため、十分黒色化せず、10%を越えると、水溶液の取り扱いが難しくなる。

水溶液のpHが低い場合、めっき層が過剰に溶解されて、めっき付着量が少い場合、耐食性が問題になるが、かかる場合には、有機系金属イオン溶出抑制剤(インヒビター)を添加すると、めっき層の過剰溶解を防止できる。また、この抑制剤を添加すると、形成された黒色化皮膜が溶解して薄くなるのも防止できる。

この抑制剤としては、ポリオキシアルキレンゲ

リコールまたはその誘導体、炭素数が1-8のアルコール、グリコール、グリセリンまたはそれらの誘導体が有効である。また、その添加量は、0.1%未満では抑制効果が十分でなく、10%を越えると、めっき層に過剰吸着され、模様が発生するので、0.1-1.0%にする。

Ni含有亜鉛合金めっき鋼板の黒色化は、Ni量が少なくなると、黒色化が困難になるが、本発明の場合は、処理液の酸化力が大きいため、陰極処理法にも拘わらずNi量が5%のものまで十分黒色化できる。一般的には、Ni量1.0-1.5%、めっき付着量1.0-4.0 g/cm<sup>2</sup>のものが適している。

(実施例)

Ni含有量の異なる種々のZn-Ni合金めっき鋼板(めっき付着量2.0 g/cm<sup>2</sup>)を第1表に示すような組成のリン酸および過酸化水素を含む水溶液、またはこれに硫酸、有機系金属イオン溶出抑制剤を添加した水溶液に浸漬して黒色化皮膜を形成した。その後この皮膜の黒色化程度を色差計によるし色(色が小さい程黒色)により測定するとともに、そ

の密着性、耐食性をも調査した。

なお、皮膜密着性は、岩石曲げを行った後、曲げ部分をチーピング剝離する方法により調査し、次の基準で評価した。

- 剥離が全く認められない
- △ 剥離面積が10%以下である
- × 剥離面積が10%以上である

また、耐食性は、同一条件でクロメート処理後、塩水噴霧試験をJIS Z 2371により1時間行って調査した。

- 白錆が全く認められない
- △ 白錆発生面積が10%以下である
- × 白錆発生面積が10%以上である

これらの結果を第1表に示す。

第1表

区分	NO	めっき液 Ni量(%)	水溶液組成					浸漬時間 (秒)	J値	密着性	耐食性
			リン酸 (%)	硫酸 (%)	過酸化 水素(%)	金属イオン溶出抑制剤	pH				
			種類	濃度(%)							
実験例	1	12	10	—	5.0	—	—	1.0	3	26	×
	2	12	10	—	0.5	ブタノール	1.0	1.0	3	21	○
	3	12	10	—	1.0	”	1.0	1.0	3	18	○
	4	12	10	—	5.0	”	1.0	1.0	3	16	○
	5	12	10	—	10.0	”	1.0	1.0	3	19	○
	6	12	5	1	5.0	”	1.0	1.0	3	21	○
	7	12	10	—	5.0	”	1.0	2.0	3	22	○
	8	12	10	—	5.0	”	1.0	1.0	10	20	○
	9	12	10	—	5.0	”	0.1	1.0	3	20	○
	10	12	10	—	5.0	ヘブタノール	1.0	1.0	3	21	○
	11	12	10	—	5.0	ポリオキシアリ	0.1	1.0	3	20	○
	12	12	10	—	5.0	ルキレンブリ	1.0	1.0	3	18	○
	13	12	10	—	5.0	コール	1.0	1.0	3	18	○
比較例	14	12	10	—	0.3	ブタノール	1.0	1.0	3	28	○
	15	12	—	2	5.0	”	1.0	1.0	3	40	○
	16	12	130	—	5.0	”	1.0	1.0	3	28	×
	17	1	10	—	5.0	ブタノール	1.0	1.0	3	38	○
	18	12	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 各10g/l					陽極処理	32	△	○

(注1) 比較例18の陽極処理は50クーロン/dm<sup>2</sup>

(注2) ポリオキシアリレンブリコールは旭電化工業(株)製アデカカーボールMII20である。

特開平1-255675(4)

平成補正書

平成元年3月1日

特許庁長官證

1. 事件の表示

昭和63年特許願第83711号

2. 発明の名称

黒色化亜鉛合企めっき鋼板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号

名 称 (458) 日新製鋼株式会社

代表取締役 甲斐 伸

4. 代 理 人 (平103)

住 所 東京都中央区日本橋蛎殻町2丁目3番3

グラントメゾン日本橋蛎殻 704号室

電話 03(661)6080

氏 名 (8071) 井澤士 進 肇

5. 補正命令の日付 白発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書7頁上から9行目に「により 時間」とあるの  
を「により 100時間」に訂正する。

以 上 1.3.4

出願  
料

方式 封